

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10050299
PUBLICATION DATE : 20-02-98

APPLICATION DATE : 25-04-97
APPLICATION NUMBER : 09109468

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : TOYOGUCHI YOSHINORI;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with high energy density, long cycle life, and high reliability by improving a negative electrode.

SOLUTION: A negative electrode contains a carbide containing an alkali metal in a charged state, and as the carbide, an ionic bonding carbide, a covalent bonding carbide, or an intermetallic compound carbide is used. As the ionic bonding carbide, Al₄C₃, Al₂C₆, Na₂C₂, K₂C₂, Cu₂C₂, Ag₂C₂, MgC₂, Mg₂C₃, CaC₂, ZnC₂, and VC₂ are listed. As the covalent bonding carbide, SiC, B₁₂C₃, Cr₃C₂, Cr₇C₃, and Cr₄C are listed. As the intermetallic compound carbide, TiC, VC, V₄C₃, V₅C, MoC, Mo₂C, WC, W₂C Mn₃C, Mn₂₃C₆, Mn₇C₃, Fe₃C, Fe₂C, FeC, Co₃C, Co₂C, CoC₂, and Ni₃C are listed.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-50299

(43)公開日 平成10年(1998)2月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/02 4/58 10/40			H 01 M 4/02 4/58 10/40	D Z

審査請求 有 請求項の数11 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平9-109468	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成9年(1997)4月25日	(72)発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平8-139032	(72)発明者	村田 年秀 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32)優先日	平8(1996)5月31日	(72)発明者	伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 負極を改良して高エネルギー密度で、サイクル寿命に優れた高信頼性の非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 負極が充電状態でアルカリ金属を含有する炭化物を含むものであり、この炭化物として、イオン結合型炭化物、共有結合型炭化物、または金属間化合物型炭化物を用いる。イオン結合型炭化物として、 $A_1_4C_3$ 、 $A_1_2C_6$ 、 Na_2C_2 、 K_2C_2 、 Cu_2C_2 、 Ag_2C_2 、 Mg_2C_2 、 Mg_2C_3 、 CaC_2 、 ZnC_2 、 VC_2 など、共有結合型炭化物として、 SiC 、 $B_{12}C_3$ 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 Cr_4C など、金属間化合物型炭化物として、 TiC 、 VC 、 V_4C_3 、 V_5C 、 MoC 、 Mo_2C 、 WC 、 W_2C 、 Mn_3C 、 $Mn_{23}C_6$ 、 Mn_7C_3 、 Fe_3C 、 Fe_2C 、 FeC 、 Co_3C 、 Co_2C 、 CoC_2 、 Ni_3C などがある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 充電放電に対して可逆性を有する正極と負極、およびアルカリ金属イオンを含有する非水電解質を具備し、前記負極が充電状態でアルカリ金属を含有する炭化物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 充電放電に対して可逆性を有する正極と負極、およびアルカリ金属イオンを含有する非水電解質を具備し、前記負極が充電状態でアルカリ金属を含有するイオン結合型炭化物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 イオン結合型炭化物が、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、銅、銀、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、およびバナジウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の炭化物である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 イオン結合型炭化物が、 Al_4C_3 、 Al_2C_6 、 Na_2C_2 、 K_2C_2 、 Cu_2C_2 、 Ag_2C_2 、 MgC_2 、 Mg_2C_3 、 CaC_2 、 ZnC_2 、および VC_2 からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 充電放電に対して可逆性を有する正極と負極、およびアルカリ金属イオンを含有する非水電解質を具備し、前記負極が充電状態でアルカリ金属を含有する共有結合型炭化物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項6】 共有結合型炭化物が、ケイ素、ホウ素、およびクロムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の炭化物である請求項5記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 共有結合型炭化物が、 SiC 、 B_{12}C_3 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、および Cr_4C からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項5に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 充電放電に対して可逆性を有する正極と負極、およびアルカリ金属イオンを含有する非水電解質を具備し、前記負極が充電状態でアルカリ金属を含有する金属間化合物型炭化物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項9】 金属間化合物型炭化物が、チタン、バナジウム、モリブデン、タンクステン、マンガン、鉄、コバルト、およびニッケルからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の炭化物である請求項8記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 金属間化合物型炭化物が、 TiC 、 VC 、 V_4C_3 、 V_5C 、 MoC 、 Mo_2C 、 WC 、 W_2C 、 Mn_3C 、 Mn_{23}C_6 、 Mn_7C_3 、 Fe_3C 、 Fe_2C 、 FeC 、 Co_3C 、 Co_2C 、 CoC_2 、および Ni_3C から選ばれた少なくとも1種である請求項8に記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 アルカリ金属が、リチウムおよびナト

リウムの少なくとも一方である請求項1～10のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池、特にその負極の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム(Li)やナトリウム(Na)などのアルカリ金属を負極とする非水電解質二次電池は、起電力が高く、従来のニッケルカドミウム蓄電池や鉛蓄電池に較べ高エネルギー密度になると期待され、多くの研究がなされている。特に、Liを負極とする非水電解質二次電池について多くの研究がなされている。しかし、金属状のアルカリ金属を負極に用いると充電時にデンドライトが発生し、短絡を起こし易く信頼性の低い電池となる。この問題を解決するために、アルカリ金属としてのLiとアルミニウム(Al)、や鉛(Pb)との合金負極を用いることが検討された。これら合金負極を用いると、充電でLiは負極合金中に吸蔵され、デンドライトの発生がなく信頼性の高い電池となる。しかし、合金負極の放電電位は金属Liに比べ、約0.5V貴であるため、電池の電圧も0.5V低く、これにより電池のエネルギー密度も低いものとなる。一方、黒鉛などの炭素とLiの層間化合物を負極活性物質とする研究もなされている。この化合物負極でも、充電ではLiは炭素の層間に入りデンドライトは発生しない。放電電位は金属Liに較べ約0.1V貴であり、電池電圧の低下も小さい。これにより、より好ましい負極と言える。しかし、この負極活性物質も大きい問題があった。充電でLiが層間に入れるのは、黒鉛の場合、理論上、最高の値で C_6Li であり、その場合の電気容量は372Ah/kgである。また、黒鉛よりも結晶性の低い炭素が上記の理論値を越える放電容量を有する材料として多くの提案がなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の炭素材料の放電容量は不充分であり、しかも、充放電サイクルにともなう容量低下が大きい。本発明は、充電でLiを吸蔵してデンドライトが発生せず、電気容量が大きく、サイクル寿命の優れた非水電解質二次電池を与える負極を提供することを目的とする。さらに、本発明は、Li以外にNaをも高容量で吸蔵できるようになり、これらの負極を使用することにより、より高エネルギー密度で、デンドライトによる短絡のないサイクル寿命に優れた信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質二次電池は、充電放電に対して可逆性を有する正極と負極、およびアルカリ金属イオンを含有する非水電解質を具备し、前記負極が充電状態でアルカリ金属を含有する炭化物を含むことを特徴とする。

物を含むことを特徴とする。前記炭化物に含有されるアルカリ金属は、リチウムおよびナトリウムの少なくとも一方とする。上記構成の負極は、高容量で、かつサイクル寿命が極めて優れており、この負極を用いることによって、より高エネルギー密度で、デンドライトによる短絡がなく、サイクル寿命に優れた信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、前記のように、負極が充電状態でアルカリ金属を含有する炭化物を含むものであり、この炭化物としては、イオン結合型炭化物、共有結合型炭化物、および金属間化合物型炭化物が好ましく用いられる。ここで、イオン結合型炭化物としては、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、銅、銀、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、およびバナジウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の炭化物がある。これらの炭化物の具体例は、 Al_4C_3 、 Al_2C_6 、 Na_2C_2 、 K_2C_2 、 Cu_2C_2 、 Ag_2C_2 、 MgC_2 、 Mg_2C_3 、 CaC_2 、 ZnC_2 、および VC_2 などである。共有結合型炭化物としては、ケイ素、ホウ素、およびクロムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の炭化物がある。これらの炭化物の具体例は、 SiC 、 B_{12}C_3 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 Cr_4C などである。また、金属間化合物型炭化物としては、チタン、バナジウム、モリブデン、タンクステン、マンガン、鉄、コバルト、およびニッケルからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の炭化物がある。これら炭化物の具体例は、 TiC 、 VC 、 V_4C_3 、 V_5C 、 MoC 、 Mo_2C 、 WC 、 W_2C 、 Mn_3C 、 Mn_{23}C_6 、 Mn_7C_3 、 Fe_3C 、 Fe_2C 、 FeC 、 Co_3C 、 Co_2C 、 CoC_2 、 Ni_3C などである。

【0006】一般に、炭化物は、炭素とそれより陽性の元素との化合物である。そして、炭化物は、炭素と結合する元素によって3種類の結合型に分類することができる。その1つは、陽性の強い元素が結合したもので、上記のイオン結合型炭化物として挙げたものがこれに該当する。他の1つは、陽性が弱くて原子半径の小さい元素が結合したもので、上記の共有結合型炭化物として挙げたものが該当する。さらに、他の1つは、原子半径の大きな元素が結合したもので、上記の金属間化合物型炭化物として挙げたものが該当する。

【0007】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

《実施例1》まず、 Al_4C_3 、 Al_2C_6 、 Na_2C_2 、 K_2C_2 、 Cu_2C_2 、 Ag_2C_2 、 MgC_2 、 Mg_2C_3 、 CaC_2 、 ZnC_2 、および VC_2 について、負極活物質としての特性を検討するため、図1に示す試験セルを作った。また、比較例には、黒鉛を用いた。各活物質10gに対して結着剤としてポリエチレン粉末1gを混合して合剤とした。この合剤0.1gを直径17.5mmの円盤に加圧成型して電極とした。図1は、この電極を用いた試験セルを示す。電極1をケース2の中央に配し、その上に微孔性ポリプロピレンセパレータ3を配置した。1モル/1の過塩素酸リチウム(LiClO_4)を溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶液を非水電解質としてセパレータ上に注液した。一方、内側に直径17.5mmの金属Li4を張り付け、外周部にポリプロピレン製ガスケット5を付けた封口板6を用意し、これを前記ケース2に組み合わせて試験セルとした。

【0008】各試験セルについて、2mAの定電流で、電極がLi対極に対して0Vになるまでカソード分極(活物質電極を負極として見る場合には充電に相当)し、次に電極が1.0Vになるまでアノード分極(放電に相当)した。このカソード分極、アノード分極を繰り返し行い、電極特性を評価した。さらに、100サイクルまでこの充放電を繰り返し、サイクルに伴う放電容量の変化を測定した。初期放電容量、および100サイクル目の放電容量の初期放電容量に対する比率、すなわち放電容量維持率を表1に示す。放電容量は、本実施例のセルが極めて大きい。また、比較例のセルではサイクルに伴う容量低下が非常に大きいのに対して、本実施例のセルでは容量低下がほとんど無いことがわかった。試験セルの100サイクル目のカソード分極が終了した後、各試験セルを分解したところ、いずれも金属Liの析出は認められなかった。以上より本実施例の炭化物を活物質とする電極では、カソード分極でLiが電極中に吸蔵され、アノード分極で吸蔵されたLiが放出され、金属Liの析出はなく、また、充放電容量は極めて大きく、充放電サイクル特性も優れている。

【0009】

【表1】

活物質	放電容量 (mA h/g)	100サイクル目の 放電容量維持率(%)
Al ₄ C ₃	550	95
Na ₂ C ₂	520	95
K ₂ C ₂	550	95
Cu ₂ C ₂	500	90
Ag ₂ C ₂	520	90
MgC ₂	500	90
Mg ₂ C ₃	500	900
CaC ₂	530	90
ZnC ₂	500	90
Al ₂ C ₆	500	92
VC ₂	510	95
黒鉛(比)	350	50

【0010】《実施例2》本実施例では、SiC、B₁₂C₃、Cr₃C₂、Cr₇C₃、およびCr₄Cについて負極活物質としての特性を検討するため、実施例1と同様にして図1に示す試験セルを作り、実施例1と同じ条件で試験した。その結果を表2に示す。放電容量は本実施例のセルが極めて大きい。比較例のセルでは、サイクルに伴う容量低下が非常に大きいのに対して、本実施例のセルでは容量低下がほとんど無いことがわかった。試験セルの100サイクル目のカソード分極が終了した後、試

験セルを分解したところ、いずれも金属Liの析出は認められなかった。以上より本実施例の炭化物を活物質とする電極では、カソード分極でLiが電極中に吸蔵され、アノード分極で吸蔵されたLiが放出され、金属Liの析出はなく、また、充放電容量が極めて大きく、充放電サイクル特性も優れている。

【0011】

【表2】

活物質	放電容量 (mA h/g)	100サイクル目の 放電容量維持率(%)
SiC	550	95
B ₁₂ C ₃	520	95
Cr ₃ C ₂	500	95
Cr ₇ C ₃	500	95
Cr ₄ C	500	95
黒鉛(比較例)	350	50

【0012】《実施例3》本実施例では、TiC、VC、V₄C₃、V₅C、MoC、Mo₂C、WC、W₂C、Mn₃C、Mn₂₃C₆、Mn₇C₃、Fe₃C、Fe₂C、FeC、Co₃C、Co₂C、CoC₂、およびNi₃Cについて、負極活物質としての特性を検討するため、実施例1と同様にして図1に示す試験セルを作り、実施例1と同じ条件で試験した。その結果を表3に示す。放電容量は本実施例のセルが極めて大きい。比較例のセルでは、サイクルに伴う容量低下が非常に大きいのに対して、本実施例のセルでは容量低下がほとんど無いことがわかつ

た。試験セルの100サイクル目のカソード分極が終了した後、試験セルを分解したところ、いずれも金属Liの析出は認められなかった。以上より本実施例の炭化物を活物質とする電極では、カソード分極でLiが電極中に吸蔵され、アノード分極で吸蔵されたLiが放出され、金属Liの析出はなく、また、充放電容量が極めて大きく、充放電サイクル特性も優れている。

【0013】

【表3】

活物質	放電容量 (mA h/g)	100サイクル目の 放電容量維持率(%)
TiC	520	95
VC	550	95
V ₄ C ₃	550	95
V ₅ C	550	95
MoC	540	95
Mo ₂ C	520	92
WC	520	95
W ₂ C	500	95
Mn ₂₃ C ₆	520	92
Mn ₇ C ₃	520	92
Mn ₃ C	520	92
Fe ₃ C	510	95
Fe ₂ C	510	95
FeC	510	95
Co ₃ C	550	92
Co ₂ C	550	92
CoC ₂	550	92
Ni ₃ C	520	95
黒鉛(比較例)	350	90

【0014】《実施例4》本実施例では、Al₄C₃、Al₂C₆、Na₂C₂、K₂C₂、Cu₂C₂、Ag₂C₂、MgC₂、Mg₂C₃、CaC₂、ZnC₂、およびVC₂を活物質とする負極を用いて図2に示した円筒形電池を構成して特性を調べた。比較例の負極活物質には天然黒鉛を用いた。電池は以下の手順により作製した。正極活物質であるLiMn_{1.8}Co_{0.2}O₄は、Li₂CO₃とMn₃O₄とCoCO₃とを所定のモル比で混合し、900°Cで加熱することによって合成した。さらに、これを100メッシュ以下に分級したものを正極活物質とした。正極活物質100gに対して導電剤として炭素粉末を10g、結着剤としてポリ4フッ化エチレンの水性ディスパージョンを樹脂分で8gと純水を加え、ペースト状にし、チタンの芯材に塗布し、乾燥、圧延して正極を得た。正極の正極活物質の重量は5gとした。負極は、活物質である上記の各炭化物粉末100gと結着剤のポリ四フッ化エチレン粉末を重量比100:5の割合で混合し、石油系溶剤を用いてペースト状としたものを銅の芯材に塗布後、100°Cで乾燥し、負極板とした。負極はいずれも炭化物粉末の重量は2gとした。

【0015】上記の正極板11と負極板12とを間にセパレータ13の微孔性ポリプロピレンフィルムを介在させて渦巻き状に捲回した。この極板群を上下にポリプロピレン製の絶縁板16、17を配して金属製電槽18に挿入し、電槽18の上部に段部を形成させた後、非水電

解液として、1モル/1の過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等比体積混合溶液を注入し、正極端子20を有する封口板19で密閉した。なお、正極板11に接続された芯材と同材質の正極リード14は正極端子20に、また負極板12に接続された芯材と同材質の負極リード15は電槽18にそれぞれ接続されている。この電池は、正極の電気容量の方が大きく、電池の容量は負極の容量で決まる。

【0016】これらの各活物質を負極とする電池について、充放電電流を0.5mA/cm²とし、充放電電圧範囲を4.3V~3.0Vとして充放電サイクル試験を行った。表4に初期容量、および100サイクル後の容量維持率を示す。電気容量は本実施例の電池が極めて大きい。しかも、サイクル特性も本実施例の電池の方が極めて優れている。100サイクル目の充電が終わった後、電池を分解して金属Liの析出の有無を調べたが、いずれの電池もLiの析出は認められなかった。また、SiC、B₁₂C₃、Cr₃C₂、Cr₇C₃、Cr₄C、TiC、VC、V₄C₃、V₅C、MoC、Mo₂C、WC、W₂C、Mn₃C、Mn₂₃C₆、Mn₇C₃、Fe₃C、Fe₂C、FeC、Co₃C、Co₂C、CoC₂、およびNi₃Cについても同様に優れた結果が得られた。

【0017】

【表4】

活物質	放電容量 (mA h)	100サイクル目の 放電容量維持率(%)
Al ₄ C ₃	550	95
Na ₂ C ₂	520	95
K ₂ C ₂	520	95
Cu ₂ C ₂	510	90
Ag ₂ C ₂	550	90
MgC ₂	520	90
Mg ₂ C ₃	520	90
CaC ₂	510	90
ZnC ₂	520	90
Al ₂ C ₆	540	92
VC ₂	520	95
黒鉛(比較例)	350	50

【0018】《実施例5》上記の実施例では、充電で負極に含有されるアルカリ金属はLiであったが、本実施例ではNaを検討した。正極活物質にNaNiO₂、非水電解質に1モル／1の過塩素酸ナトリウム(NaClO₄)を溶解したガンマーブチロラクトンを用いる以外は、重量や組成比などの条件は実施例4と全く同じとして図2に示した円筒形電池を構成した。いずれの電池

も、正極の電気容量の方が大きく、電池の容量は負極の容量で決まる。各電池を充放電電流0.5mA/cm²、充放電電圧範囲4.0～3.0Vで充電サイクル試験をした。表5に初期容量および100サイクル後の容量維持率を示す。

【0019】

【表5】

活物質	放電容量 (mA h)	100サイクル目の 放電容量維持率(%)
Al ₄ C ₃	550	95
Al ₂ C ₆	550	95
Na ₂ C ₂	520	95
K ₂ C ₂	520	95
Cu ₂ C ₂	510	90
Ag ₂ C ₂	550	90
MgC ₂	520	90
Mg ₂ C ₃	520	90
CaC ₂	510	90
ZnC ₂	520	90
Al ₂ C ₆	540	92
VC ₂	520	95
黒鉛(比較例)	350	50

【0020】実施例による電池は、比較例に比べて極めて大きな電気容量を有し、サイクル特性も優れている。100サイクル目の充電が終わった後、電池を分解したことろ、実施例および比較例いずれの電池とも金属Naの析出は認められなかった。また、SiC、B₁₂C₃、Cr₃C₂、Cr₇C₃、Cr₄C、TiC、VC、V₄C₃、V₅C、MoC、Mo₂C、WC、W₂C、Mn₃C、Mn₂₃C₆、Mn₇C₃、Fe₃C、Fe₂C、FeC、Co₃C、Co₂C、CoC₂、およびNi₃Cについても同様に優れた結果が得られた。

【0021】さらに、上記の実施例では円筒形電池について説明したが、本発明はこの構造に限定されるものではなく、コイン型、角型、偏平型などの形状の二次電池においても全く同様の効果が得られる。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、高容量でかつ、サイクル寿命の極めて優れた負極を用いることにより、より高エネルギー密度で、デンドライトによる短絡のない信頼性の高い非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の活物質の電極特性を評価するための試験セルの縦断面略図である。

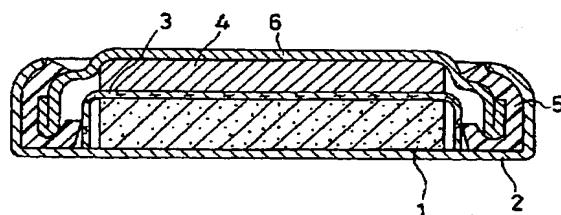
【図2】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図である。

【符号の説明】

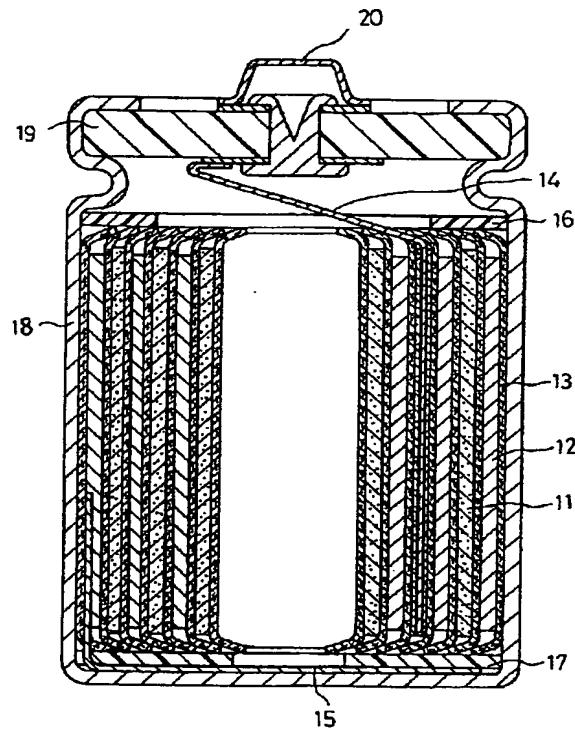
- 1 本発明による電極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 金属Li
- 5 ガスケット

- 6 封口板
- 11 正極板
- 12 負極板
- 13 セパレータ
- 14 正極リード
- 15 負極リード
- 16、17 絶縁板
- 18 電槽
- 19 封口板
- 20 正極端子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)